



特許出願
主張の
出願

昭和 46年 5月20日 米国出願 / 件
四国 4月 日 国出願 / 件
四国 4月 日 国出願 / 件

特許出願 () 特許法第38条ただし書
の規定による特許出願

特許庁長官 聲

昭和 46.3.12 日

1. 発明の名称 ソウケイセイホウキ
像形成方式

前記表面に記載された光場の角 / ピーク

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウエブスター
ヤンタルバーガー ベーク 100

氏名 フランケイ ヤンタルジ

(はか 4 名)

3. 特許出願人

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチニ
住所 (店舗) スター ゼロックス スタジア (香港なし)

氏名(名称) ゼロックス コーポレーション

代表者 ユージン オー バラツ

国籍 アメリカ合衆国

(はか 1 名)

4. 代理人 住所 東京都代田区九の内3丁目3番1号 電話 03-531-6741
氏名(1466)弁理士 中松潤之

(はか 3 名)

② 特願昭 46-12144 ⑪ 特開昭 46-5782

⑬ 公開昭 46.(1971)12.3 (全 14 頁)

審査請求 無

⑯ 日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

府内整理番号

⑮ 日本分類

6543 46

103 K112

6670 46

116 D6

15 JO



明細書

1. 発明の名称 像形成方式

2. 特許請求の範囲

- III. 約 3.0 μ 以下の平均粒度を有する改性末トナーカーと被トナー粒子量を基準として少量のサブミクロン添加剤粒子とからなり、このサブミクロン添加剤粒子は娃塗-炭素結合によつて直接に娃塗に結合されている 1 ~ 3 個の有機基を有する娃塗原子に娃塗-炭素-娃塗結合を介して化学的に結合されている表面娃塗原子を有する二酸化娃塗粒子から成ることを特徴とする静電像現像剤。
- (2) トナー粒子量を基準として約 0.01 ~ 約 1.5 重量% の添加剤粒子を該現像剤が含有することを特徴とする、第 1 項記載の静電像現像剤。
- (3) トナー粒子量を基準として約 0.05 ~ 約 1.5 重量% の添加剤粒子を該現像剤が含有することを特徴とする、第 1 項記載の静電像現像剤。
- (4) トナー粒子量を基準として約 0.2 ~ 約 1.5 重量% の添加剤粒子を該現像材が含有すること

を特徴とする、第 1 項記載の静電像現像剤。

④ 添加剤が約 1 ~ 約 1.00 mm の平均粒度を有することを特徴とする、第 1 項記載の静電像現像剤。

⑥ 添加剤が約 2 ~ 約 5.0 mm の平均粒度を有することを特徴とする、第 1 項記載の静電像現像剤。

⑦ 二酸化娃塗の表面 / A^{0.2} 当り少くともほゞ 1.5 原子の娃塗が娃塗-炭素-娃塗結合によつて娃塗原子に化学的結合されており、その娃塗原子には娃塗-炭素結合によつて直接結合した 1 ~ 3 個の有機基を有する第 1 項記載の静電像現像剤。

⑧ 二酸化娃塗の表面 / A^{0.2} 当り少くともほゞ 1.5 原子の娃塗が、娃塗-炭素-娃塗結合によつて化学的に娃塗原子に結合しており、その娃塗原子には娃塗-炭素結合によつて直接結合した 1 ~ 3 個の有機基を有する第 1 項記載の静電像現像剤。

⑨ 娃塗-炭素結合によつて直接に結合されてい

る1～3個の有機基を有する娃素原子に二酸化娃素結合、又は当り少なくとも約2。1原子の娃素原子が娃素-酸素-娃素原子結合を介して化学的に結合されていることを特徴とする、第1項記載の静電像現像剤。

10 有機基が炭化水素基、脂族炭化水素基およびそれらの混合基から成る群から選択されることを特徴とする、第1項記載の静電像現像剤。

11 第1項記載の静電像現像剤。

12 約3.0μ以下の平均粒度を有する微粉末トナー剤約1重量部、該微粉末トナー剤よりも遙かに大きいヤヤリヤー粒子約1.0～1.000重量部と該トナー材重量を過半として少量の、娃素-炭素結合によつて直接に結合されている1～3個の有機基を有する娃素原子に娃素-酸素-娃素結合を介して化学的に結合されている表面娃素原子を有する二酸化娃素粒子から成るサブミクロン添加剤粒子とを包含する粒子よりなることを特徴とする静電像現像剤。

13 像形成用板面上に静電像を形成すること。

該像形成用板面を次記の粒子から成る静電像現像用混合物と接触させて該成像板面上にトナーライド像を形成し、かくして該成像板面上トナーライドの少くとも一部を像形成用板面上に静電像のとうりに收着せしめる像形成法において、該現像用混合物は約3.0μ以下の平均粒度を有する微粉末トナー剤と該トナー剤重量を基準として少比量の、娃素-炭素結合によつて直接に結合されている1～3個の有機基を有する娃素原子に娃素-酸素-娃素結合を介して化学的に結合されている表面娃素原子を有する二酸化娃素粒子から成るサブミクロン添加剤粒子とを包含する粒子よりなることを特徴とする像形成方法。

14 像形成用板面上に静電像を形成すること、該像形成用板面を、約1重量部の3.0μ以下の平均粒度を有する微粉末トナー剤、約1.0～約1.000重量部の、該微粉末トナー剤よりも遙かに大きいヤヤリヤー剤、及び該トナー剤重量を基準として少比量の、娃素-炭素結合によつて直接に結合されている1～3個の親水性有機

2 発明の詳細を説明

本発明は像形成方式に係り、詳しくは、改良された静電像現像剤、それらの製造方法及び使用方法とに係る。

静電的手段による光電導体表面上の像の形成及び現像は周知されている。若述的をゼログラフィー法は、米国特許第2,297,691号明細書においてカールソン(C. F. Carlson)によつて教示されたとおり、光電導性絶縁層に均等な静電荷を印加し、その層を明暗像に露光して露光部の層領域の電荷を消散させ、得られる静電像を当該界において「トナー」と呼ばれる微粉末検電体の像上付着によつて現像することを必要とする。トナーは通常電荷を保有している層領域に吸引され、それによつて静電像に対応する像を形成する。この粉末像は次に紙のような支持体表面に転写し得る。この転写像は次に例えば熱によつて支持体表面に永久的に固定し得る。光電導層を均等に帯電させ次にその層を明暗像に露光して像を形成する代りに、光電導層を像の形に直接帯電

させて潜像を形成してもよい。粉末像転写装置の省略が記載される場合は、その粉末像を先電導層に固定させててもよい。他の適当な定着手段例えば感熱処理またはオーバーコーティング処理を前記熱定着装置の代りに用い得る。

現像されるべき静電潜像に静電体粒子を施すのに種々の方法が知られている。一つの現像方法は、米国特許第3,611,121, 2,930号明細書において、ワイメー(W. M. Wyman)によって開示されているもので、これは「カスケード」現像法として知られている。この方法においては、静電的に表面にマーチンングされた微粉末トナー粒子を含む比較的大きいキャリヤー粒子から成る現像剤を静電潜像帶有表面に送り、その表面にロール圧着するかまたはカスケードする。キャリヤー粒子の組成は摩擦電気的にトナー粒子を所望の極性に帯電せらるようにより選ばれる。その混合物を像帶有表面に対してカスケードまたはロール圧着する際に、トナー粒子は潜像の帶電部分に静電的に付着して保持され、像の無帶電部すなわちバクタグラウンド部

から成る現像剤を静電潜像帶有表面近くに送る。トナー粒子は静電吸引力によつてガスから潜像に吸引される。この方法は連続トーン現像において特に有用である。

グンドラッハ(R. W. Gundlach)によつて米国特許第3,146,121, 3,232号明細書に開示された「タッチダウン(touchdown)」現像法のようを他の現像方法も適合する場合には使用し得る。

前記現像技法の内のいくつかは今日商業的に採用されているが、最も広く用いられている現像法を静電潜像現像技法は「カスケード」現像法として知られている技法である。この現像方法を組入れた一般事務用複写機は米国特許第3,301,120号明細書に記載されている。自動静電像成像装置においては、帯電、露光、現像、転写、滑滑を包含する逐次操作を経由して連続的に回転される円筒ドラム形の電子写真板を使用するのが通常である。その写真板は米国特許第3,777,937号明細書においてウォーカンプ(L. B. Walkup)によつて開示されたタイプのコロナ発

特開 昭46-5782 (3)

には付着しない。バクタグラウンドに偶然に付着したトナー粒子の大部分は振動キャリヤによつて、明らかにトナー放電バクタグラウンド間よりも大きいトナー・キャリヤー間の静電吸引力によつて除去される。キャリヤーと過剰トナーは次に再循環される。との技法は静画コピー像の現像には極めて良好である。

静電像現像の他の方法は例えば米国特許第3,574,016号明細書において開示された「磁気ブラシ」法である。この方法においては、トナーと帶電キャリヤーは磁石によつて選ばれる。磁石の磁界がブラシ形に帯電キャリヤーを排列させる。この「磁気ブラシ」が静電像帶有表面に接触し、トナー粒子は静電吸引力によつてブラシから潜像に吸引される。

静電潜像現像のための更に別の技法は、例えば、カールソン(R. A. Carlson)によつて米国特許第3,321,776号明細書において開示された「ペウダー・クラウド」法である。この方法においては、ガス状流体中の帶電トナー粒子か



生頭層によつて正のコロナで通常帶電され、その装置は高電圧の通する電源に接続される。現像装置の間に静電潜像上に粉末像を形成した後に、前記コロナ装置のようなコロナ発生装置によつてその粉末像を支持体表面に静電的に転写する。回転ドラムを使用する自動式装置においては、粉末像を転写すべき支持体表面をその装置内でドラム周辺と同一速度で動かしドラム表面とコロナ発生装置との間にはさまれた転写位置においてドラムに接触する。転写はコロナ発生装置によつて達成され、その装置が静電荷を付与して粉末をドラムから支持体表面に吸引する。像転写を達成するのに必要な電荷の極性は原コピー対複製図の感覚的形と現像を達成するのに使用される現像剤の静電特性とによつて左右される。例えば、ポジ原図のポジ複製図をつくろうとする場合は、正のコロナを用いて支持体表面への負に帶電しているトナー像の転写をするのが通常である。ネガ原図からのポジ複製図が望まれる場合は、正に帶電させた現像剤を使用するのが通常であり、その現像剤は



写真板上の帶電領域によつて放電領域に繋がれてボジ像を形成し、その像を負極性コロナによつて転写し得る。この像形成工程は、現像剤及びドラム表面の耐用寿命の間数千回も、その機械によつてつくられる各コピーごとに反復される。

自動現像成像機をカスケード式現像方式に開発させて上に説明したけれども、上記舉されたようき他の周知の現像技術も帶電、露光と現像を包含する逐次操作のサイクルを用いることは自明である。一般に、数千サイクルの管理不整の作動が今日の自動機に期待される。従つて、自動静電成像機について用いられる現像剤は耐久性を持ち長期にわたつて安定で予期し得る性能を示さなければならぬ。

多くの現像剤は、初めは望ましい性能例えは妥当な摩擦電気特性を持つているけれども、長期間にはそれらが性能特性の変化を生じ易いので不適格となる。性能特性の変化は多くの因子の結果である。例えば、或るトナー剤とキャリヤー剤の電気的特性は相対湿度の変動によつて変化し、

安定で予期し得る摩擦電気値を必要とする精密高速自動機においては特に、静電像成像方式に使用するには望ましくない。自動機における現像剤性能の予測可能性に影響する他の因子は再使用し得る受光体成像板面とキャリヤー粒子表面上にトナー剤の汚染フィルムが形成されることである。自動機においてトナー粒子とキャリヤー粒子が使用され数千サイクルも再循環される場合は、トナー粒子、キャリヤー粒子と機器中の他の表面との間で起こる数百万回の衝突が受光体とキャリヤー粒子との表面にトナー粒子を密着させるかまたは他の様式で密着させる。キャリヤー粒子表面上の恒久的接着トナー剤の新增がキャリヤー粒子の摩擦電気特性値の変動を起しキャリヤー粒子のトナー拂行能力を時に破壊し、コピー像質の劣化の直接の原因となることは明白である。同様に、再使用し得る受光体の表面上の望ましくないトナー・フィルムの漸次の蓄積は受光体の電気的特性を変動させ、それによつて自動静電成像機の統合的性能を変動させる。自動静電成像機における

現像剤の劣化はバクタグラウンド領域におけるトナーの付着増加、不良解像度とつぶし領域における低い解像度の形で成像コピー上で目で見て検出される。従つて、静電像成像機におけるトナー像の形成についてのより優れた方式が現在を希望されている。

従つて、本発明の一目的は前記の欠陥を克服する像形成方式の提供にある。

本発明の他の目的は現像剤の性能を安定させる像形成方式の提供にある。

本発明の他の目的はバクタグラウンド領域におけるトナー付着が抑制された像を形成する成像方式の提供にある。

本発明の他の目的は最高かつぶし領域を有する像を形成する像形成方式の提供にある。

本発明の他の目的は高い解像度を示す像を形成する成像方式の提供にある。

本発明の他の目的はキャリヤー粒子表面上のトナー・フィルムの生成を抑制する像形成方式の提供にある。

本発明の他の目的は受光体表面上のトナー・フィルムの生成を抑制する像形成方式の提供にある。

本発明の他の目的は既知現像剤の物理的、化学的特性よりも優れたそれらの特性を有する現像剤の提供にある。

前記とよび他の目的は、一般的にいえば、約0.0%以下の粒度を有する着色トナー粒子と、二酸化珪素粒子の外側表面上の珪素原子の少なくとも一部が珪素-炭素結合を介して1~10個の有機基に直接結合されている超微細的二酸化珪素 添加剤粒子の少量とから成る現像剤の提供によつて達成される。

添加剤粒子と現像剤粒子との物理的混合を生成するためには添加剤粒子を仕上がり現像材中に任意の方式で配合することができる。従つて、例えば、添加剤粒子を最初にキャリヤー粒子またはトナー粒子と混合してから現像剤ミクタス中に配合してもよい。一般的にいえば、添加剤を物理的にトナーまたはキャリヤーの粒子と混合する場合には、トナー粒子重量を基準として約0.01~約1%

多くの添加剤を用いると好い結果が得られる。仕上がり現像剤混合物中のトナーの重量を基準として約0.05～約1.0%の量で添加剤が存在する場合に、性能のより大きい安定度が達成される。長い操作時間の間最適性能安定度を得るために、トナー重量を基準として約0.05～約1.0%の添加剤を使用すべきである。

二酸化硅素添加剤粒子の外側表面上の硅素原子の少なくとも一部が1～3個の炭化水素基または置換炭化水素基に直接に結合されている任意のセブミクロン級の二酸化硅素添加剤でも本発明の現像剤中に使用し得る。その二酸化硅素粒子は任意の技術によつて、例えば塩酸ナトリウム水溶液沈殿と四塩化硅素高溫脱化法によつて、生成することができる。二酸化硅素粒子生成のための一つの周知の高溫技術は約1100℃の碳水素焰中にかける気相純四塩化硅素の火焰加水分解を包含する。約1～約100μmの被処理二酸化硅素粒子を用いて好成績の結果が得られる。高温度条件における最適安定度と長い可用時間とが約2～

15

粒子1個当たり約2000個のシラノール基に当たる。新たに生成された超微細的二酸化硅素粒子が基團と接触すると、化学吸着された水分子はシラノール基に結合されるようになる。水分子が存在すると、シラノール基と有機硅素化合物との間の反応よりもむしろ水分子と有機硅素化合物との反応を起こさせる。従つて、新たに生成されたコロイド・シリカ粒子を有機硅素化合物と早期に反応させればせんほど、より多くのシラノール基が有機硅素化合物との反応に利用される。二酸化硅素粒子表面上の硅素原子の少なくとも一部への炭化水素基または置換炭化水素基の化学的結合を通じて達成してもよい。一技術においては、前記火焰加水分解法によつて新たに生成した二酸化硅素粒子をその過程において同じく生成された塩酸の大部分からサイクリック分離器で分離する。二酸化硅素粒子、硅素原子に結合された炭化水素基または置換炭化水素基ならびに可加水分解性基を有する少なくとも1種の有機硅素化合物、例えばジメチルジクロルシランなど

16

約20.0%の粒度を持つ粒子を用いて達成される。本発明による添加剤は道するどんな形であつてもよい。標準的な形は球形、粒形、不規則形粒子を包含する。球形を持つ著添加剤粒子を用いると、より均等な現像剤流動特性が達成されるので最適結果が得られる。事實上細粉を二酸化硅素粒子と言及したけれども、他の物質が少量存在することは明らかである。例えば、所望ならば、四塩化硅素と塩化アルミニウムの相互火焰加水分解によつて二酸化硅素と塩化アルミニウムとの複合物を生成し得る。X線分析によつて火焰加水分解によつて生成された二酸化硅素粒子が非晶形であることが実証される。

有機硅素化合物との反応の前に、本発明による現像剤中に使用される超微細的二酸化硅素粒子は粒子表面上における反応に利用し得る多くのシラノール基を持つ。例えば、火焰加水分解によつて生成される約1.0～約4.0μmの径を持つ超微細的二酸化硅素粒子は約2.0～約3.0μmに当り約1個のシラノール基を持つ。これは二酸化硅素

16

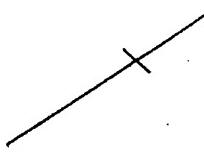
より水蒸気とを約40.0℃に加熱された流動層反応器中に不活性ガス例えば窒素によつて並流的に気送する。有機硅素化合物は二酸化硅素粒子表面上のシラノール基と反応し、有機硅素化合物中の硅素原子と二酸化硅素粒子中の硅素原子との化学的結合が硅素原子を介して起る。有機硅素化合物がその有機硅素化合物中の各硅素原子に結合された、種以上の可加水分解性基を有する場合には、(1)有機硅素化合物中の硅素原子が硅素-硅素-硅素結合を介して二酸化硅素粒子中の2個の硅素原子に結合され得る、(2)有機硅素化合物中の硅素原子が硅素-硅素-硅素結合を介して二酸化硅素粒子中の1硅素原子と他の有機硅素化合物中の1硅素原子とに結合され得る、または(3)有機硅素化合物中の硅素原子が硅素-硅素-硅素結合を介して二酸化硅素粒子中の1硅素原子に結合され、残つたり可加水分解性基が加水分解されて有機硅素化合物の硅素原子に結合された水酸基となり得る、の可能性がある。2個の可加水分解性基を有する有機硅素化合物例えばジメチルジクロルシランが用

17

いられる場合は、2個の隣接有機硅素化合物分子中の硅素原子が硅素-硅素-硅素結合を介して相互にならびに二酸化硅素粒子中の硅素原子に結合されると信じられる。この所信は反応の前後の水吸着密度の測定によりまた処理後の二酸化硅素粒子によつて示される吸水特性によつて支持される。とにかく、少なくとも1種の吸水性炭化水素基または憎水性炭化水素基が二酸化硅素粒子中の硅素原子に硅素-硅素-硅素結合によつて化学的に結合される。コロイド・シリカ粒子上で利用し得るシラノール基の少なくとも一部がシランと反応した場合に、明瞭に成る程度の炭化水素安定度の向上が起ころ。顯著な安定度向上のためには、二酸化硅素粒子表面のシラノール基の少なくとも約50%が有機硅素化合物と反応するべきである。高温度条件下における著しく高い炭化水素安定度のために、シラノール基の少なくとも約50%が有機硅素化合物と反応するべきである。シラノール基の少なくとも約70%が有機硅素化合物と反応した場合に最適結果が得られる。前記の多くは二酸化硅

19

素粒子表面積 100~m^2 当たり約5個のシラノール基の平均表面シラノール基密度を基準とする。前記の火焔加水分解法によつて生成された新鮮な二酸化硅素粒子は表面 100~m^2 当たり約5個のシラノール基を有する。前記の各技法によつて生成される超脱離鏡的二酸化硅素粒子の表面上の表面シラノール基密度を真空下熱処理によつて調節し得る。熱処理によつて化学吸着水が除かれ、また使用濃度次第では水吸着基の一部も除かれる。すなわち、真空下熱処理における平衡状態においては、表面単位面積当たりのシラノール基の数は150℃においては表面 100~m^2 当たり約5個のシラノール基であり、100℃においては表面 100~m^2 当たり約1個のシラノール基である。



20

普通の二酸化硅素粒子とシラノール基を有機硅素化合物と反応させてある二酸化硅素粒子との特性の著しい差は反応粒子と未反応粒子をピーカーの水に入れて実証し得る。前記火焔加水分解法によつて生成された未反応超脱離鏡的二酸化硅素粒子をピーカーの水に入れると、粒子は直ちに水で膨らされてピーカーの底に沈む。しかし、等量上同一の二酸化硅素粒子の他の試料をジメチルジクロルシランで処理して二酸化硅素粒子表面のシラノール基の約75%をシランと化学的に反応させると、被處理二酸化硅素粒子はピーカーの水の表面にいつまでも浮く。下から見ると浮遊性處理コロイド・シリカ粒子塊は光の反射上の全反射の故に浮遊水滴と同じに見える。ピーカーの水の試験で記載されたような二酸化硅素粒子の異常な吸水特性を更に例証するために、水の微細な導管を被處理二酸化硅素粒子と混合し、ピーカー中に捕集する。水滴は被處理二酸化硅素粒子によつて離まれ他の水滴と再合体してより大きい水滴を形成するのを防げられる。約10%の被處

理コロイド・シリカ粒子と約90%の水滴との混合物においては、その混合物は粉末様の外観を呈する。この混合物中に浸漬された物体は水によつて膨らまされない。被處理および未處理超脱離鏡的二酸化硅素粒子の速を更に明証するため、種々の相対湿度における水分散収率($\text{g}/100\text{~g}$)を比較する。40%の相対湿度においては、未處理二酸化硅素粒子は $4.0\text{~g}/100\text{~g}$ の水を吸収し、被處理二酸化硅素粒子は $0.4\text{~g}/100\text{~g}$ の水を吸収する。60%の相対湿度においては、被處理二酸化硅素粒子は $1.0\text{~g}/100\text{~g}$ の水を吸収し、被處理粒子は $0.1\text{~g}/100\text{~g}$ の水を吸収する。80%の相対湿度においては、被處理二酸化硅素粒子は $0.2\text{~g}/100\text{~g}$ の水を吸収し、被處理粒子は $0.02\text{~g}/100\text{~g}$ の水を吸収する。従つて、80%の相対湿度においては、被處理コロイド・シリカは被處理コロイド・シリカよりも約20倍も多く水を吸収する。

有機硅素化合物中の硅素原子に直接に結合された基である各種化水素または置換炭化水素有機化合物

21

22

用い得る。種々の装置条件下において現化剤安定度を向上するためにはその有機基が極水性であるのが望ましい。その有機基は飽和または不飽和炭化水素基またはそれらの誘導基を包含し得る。飽和有機基はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ブチルメチル、クロルメチル、クロルエチル、クロルプロピル基類を包含する。代換的不飽和有機基はビニル、クロルビニル、アリル、アリルフェニル、メタクリルオキシプロピルを包含する。有機塩素化合物中の塩素原子に結合される有機基の大半は多くの因子、例えば塩素原子に結合される有機基の数、起りり得る立体障害の見込み、反応させるべきシラノール基の数など、に左右される。主要判定基準は二級化塩素原子上のシラノール基の少なくとも約5%を有機塩素化合物と反応させることにある。過する各可加水分解性基を有機塩素化合物中の塩素原子に結合し得る。代換的可加水分解性基はクロル、ブロム、エトキシ、メトキシ、プロポキシ、プロピルオキシ、アセトキシ、アミノ基類を包含する。塩素原子に直接に結合さ

23

れた有機基と塩素原子に結合された可加水分解性基とを有する代換的有機塩素化合物の実例はジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、ローラクロルエチルトリクロルシラン、ロータロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、クロルメチルトリクロルシラン、ロータロルフェニルトリクロルシラン、ヨークロルプロピルトリクロルシラン、ヨークロルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、ヨーメタクリルオキシブロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルジクロルシラン、ジメチルビニルクロルシランを包含する。メチル化クロルシラン、特にジメチルジクロルシラン、が望ましく、それは二級化塩素原子上の単位面積についてより

24

多くのシラノール基をシランと反応させ、それによつて本発明による被処理二級化塩素原子の温度敏感性を抑制するからである。この高さの反応効率は立体障害の影響の抑制によく思われる。

適する各顕料または染料着色成電性トナー剤を本発明による添加剤で處理し得る。代換的トナー剤はポリステレン樹脂、アクリル樹脂、ポリウチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、メタクリリート樹脂、ポリエチレンテレンタロート樹脂、ポリアミド樹脂、エチオビス-(メトキシイソブロボキシフエニル)-ブロパンとスマル酸との共重合生成物、とこれらの共重合体類、ポリブレンド類と混合物類を包含する。少なくとも約40% (1/10ア) に始まる酸または酸点活性を有するビニル樹脂類が本発明のトナーとして用いられるに特に適する。これらのビニル樹脂類はホモポリマーまたは2種またはそれ以上のビニル单量体類の共重合体であつてよい。ビニル共重合体類を生成するのに用い得る代換的单量体単位はステレン、ビニルナフタリン、

25

モノオレフィン類例えはエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなど、ビニルエスチル類例えは酢酸ビニル、ブロビオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酚酸ビニルなど、ローメチレン-脂肪族モノカルボン酸類のエステル類例えはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ローオクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなど；ビニルエーテル類例えはビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど；ビニルケトン類例えはビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソブロボニルケトンなど；およびこれらの混合物類を包含する。一般に、トナーとして用いられる適するビニル樹脂類は約3.000～約500.000の重量平均分子量を有する。

比較的の高率のステレン樹脂を含有するトナー樹脂類は、所定量の添加剤を用いて高度の像鮮明度が達成されるので望ましい。それのみならず、ト

26

トナー中の樹脂全重量の少なくとも約2.5重量%のステレン樹脂がトナー中に存在する場合はより濃い像が得られる。このステレン樹脂はステレンまたはステレン同族体のホモポリマーまたはステレンと二塗類合によつて成る原子に組合された單一メチレン基を含有する他の单量体との共重合体であつてよい。従つて、付加重合によつてステレンと共重合させ得る代表的单量体類はビニルナフタリン；モノオレフィン類例えはエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなど；ビニルエステル類例えは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、醋酸ビニルなど；ローメチレン二塗類モノカルボン酸類のエスチル類例えはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ローブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ローオクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなど；ビニルエーテル類例えはビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテルなど；ビニ

ルケトン類例えはビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトン類など；およびこれらの混合物類を包含する。そのステレン樹脂類を单独またはそれ以上のこれらの不飽和单量体類とステレン单量体との混合物の混合によつて生成してもよい。

所詮ならばステレン型樹脂類を包含するビニル樹脂類を单独またはそれ以上の他の樹脂類とブレンドしてもよい。ビニル樹脂を他の樹脂とブレンドする場合には、添加樹脂が他のビニル樹脂であるのが最もしく、それは得られるブレンドが特に良好な摩擦電気的安定性と物理的劣化に対する均等な耐性とを得るからである。ステレン型樹脂または他のビニル樹脂とブレンドするのに用いられるビニル樹脂類を前記のビニル单量体類のような通する各ビニル单量体の付加重合によつて生成し得る。他の耐可塑性樹脂類を本発明によるビニル樹脂類とブレンドしてもよい。代表的な非ビニル耐可塑性樹脂類はロジン亜性-フェノールホルムアルデヒド樹脂類、油溶性-エボキシ樹脂

八集 27

類、ポリウレタン樹脂類、セルロース樹脂類、ポリエーテル樹脂類、ポリカルボナート樹脂類およびこれらの混合物類を包含する。前記のとおり、トナーの構成分樹脂が他の不飽和单量体と共重合させたステレンを含有するかまたはポリステレンと他の樹脂類とのブレンドである場合には、トナー中に存在する樹脂の總重量を基準として少なくとも約2.5重量%の構成分ステレンがトナー中に存在するのが最もしく、それは所定量の添加剤を用いてより濃い像が得られより高度の像解明度が達成されるからである。

本発明による添加剤と樹脂中に含有される構成分の特定的記載は存在する大多数の構成分を表示しているけれども、提示された構成分以外の单量体または反応物の存在を許さないのではないことは理解されるべきである。例えば、或る種の耐候性樹脂類例えはポリステレン類は痕跡量の同族体類または未反応または部分反応单量体類を含有している。同様に、痕跡量の不純分を含有する添加剤粒子は上文に記載されている。少しだらばその

他の不純分が本発明による材料中に存在してよい。

適する各顔料または顔料をトナー粒子用着色剤として使用し得る。トナー着色剤は周知されており、例えはカーボンブラック、レゾホルム・レッド (Resof orm Red) BN、ベンジデン・イエロー (Benzidine Yellow)、ニクロシン顔料、アニリン・ブル、カルコ・オイル・ブルー (Calco Oil Blue)、クロム・イエロー、ウルトラマリント・ブル、デュポン・オイル・レッド (Du Pont Oil Red)、キノリン・イエロー (Quinoline Yellow)、メチレン・ブルー・タロライド、フタロシアニン・ブルー、マラカイト・グリーン・オキサレート (Malachite Green Oxalate)、テンプ・ブラック、ローズ・ベンガル (Rose Bengal) およびこれらの混合物を包含する。トナーが記録素子上に明視し得る像を形成するようトナーを顯著に着色するのに充分な量で顔料または顔料がトナー中に存在するべきである。従つて、例えはタイプ打ち替頭の借用ゼログラフイー

コピーが選択される場合は、トナーが黒色顔料例えばカーボンブラックまたは黒色顔料例えばナショナル・エニリン・プロダクツ社 (National Aniline Products Inc.) から入手し得るアマブラスト・ブラック・ダイ (Amblast Black Dye) を含有するのがよい。着色トナーの重量を標準として約1～約20重量%の量で顔料を使用するのが望ましい。使用トナー着色剤が顔料である場合は、確かに少量の着色剤を使用し得る。

成分衝時、着色剤と添加剤の混合物は、成分樹脂がホモポリマー、共重合体またはブレンドのどれであつても、少なくとも約メド (110A) の粘着温度を持つべきである。トナーが約メド (110A) 以下の粘着温度を有する場合には、トナー粒子は貯蔵および機械操作の間に団塊となり、その上再使用し得る受光体の表面上にフィルムを形成しがちであり、それらは機質に悪影響を及ぼす。

本発明によるトナー組成物を周知のどのトナー混合および操作技術によつてつくつてもよい。例

えば、構成をブレンディング、混合、離析によつて十分に混合しその後にその得られる混合物を微粉砕し得る。他の周知のトナー粒子生成技法は着色剤、溶剤と溶剤からなるボールミル処理されたトナー組成物を噴霧乾燥することにある。本発明によるトナー混合物をカスケードまたは磁気ブラシ現像法で使用する場合は、トナーは約3.0μ以下の重量%平均粒度を持つべきである。カスケード現像法において最適結果を得るために、約1～約2.0μのトナー平均粒度が望ましい。

カスケード現像法に適する有被膜および無被膜キャリヤー類は当業外において周知されている。トナー粒子がキャリヤー粒子に付着してそれを包囲するようにトナー粒子にキャリヤー粒子を接触させた場合に、キャリヤー粒子がトナー粒子の極性とは反対の極性を有するならば、キャリヤー粒子は離するなどの固体材料から離れていてもよい。静電荷のポジ強度が望まれる場合は、トナー粒子が静電荷の極性とは反対の極性を持つ電荷を持ちよるにキャリヤー粒子を想定。これは静電荷の反応積



3.2

設が選択される場合は、トナー粒子が静電荷の極性と同じ極性を持つ電荷を得るようキャリヤーを選ぶ。従つて、キャリヤー粒子用材料は、混合物が相互接触させた場合に現像剤の一構成よりも摩擦電気系列中において他の構成が後の方ならばその第一構成が正に帯電されるようまた他の構成が摩擦電気系列中において第一構成よりも前の方ならば負に帯電されるよう、キャリヤー粒子用材料は検電体トナーに対するそれの摩擦電気特性に従つて選ばれる。これらの摩擦電気効果に応ずる適切な材料選択によつて混合された場合のこれらの電荷の極性は検電体トナー粒子がキャリヤー粒子の表面に接觸して被覆し、更にキャリヤー粒子よりもトナーに対してより大きい吸引力を持つ静電荷帶有表面の部分にも接觸するようになる。代表的キャリヤーは鋼、フリントシート、塩化アルミニウムカリウム、ロフシエル塩、ニブケル、硫酸アルミニウム、塩酸カリウム、粒状ジルコン、板状銀、メタクリル酸メタル、ガラス、二酸化錫等を包含する。キャ

リヤーを有被膜、無被膜のどちらであつても使用し得る。多くの前記のキャリヤー類および他の代表的キャリヤー類は米国特許第2,638,414号明細書においてウォーカップラ (L. E. Walk-up) によつて、また米国特許第2,618,552号明細書においてワイズ (E. N. Wise) によつて記載されている。約3.0～約20.0μの仕上り被膜粒子径が望ましく、それはその場合キャリヤー粒子はカスケード現像工程の間の静電荷への接觸を避けるのに十分な密度と慣性とを持つからである。キャリヤー粒子がゼログラフイー用ドラムに接觸するのは、像転写とドラム清掃過程の間に表面に深いかき痕を生じるので望ましくない。その上、大きいキャリヤー・ビードがゼログラフイー成像表面に接觸するとプリント抹消が起る。磁気ブラシ現像用には約2.5μ以下の平均粒度を持つキャリヤー粒子が好成績である。一般的にいえば、カスケードおよび磁気ブラシ現像剤中に約1重量部のトナーを約1.0～約1.00重量部のキャリヤーと共に使用すると好い結果が得られる。



3.4

本発明によるトナー組成物は、慣用光電導性樹脂を包含する遅するとの静電荷像帶有表面の静電像の現像にも使用し得られる。周知の光電導性材料はガラス類セレン、非光電導性マトリツタス中に埋込まれた有機または無機光電導体類、光電導性マトリツタス中に埋込まれた有機または無機光電導体類などを包含する。光電導性材料類が開示されている代表的特許明細書はウルリッヒ(Ulrich)への米国特許第3,803,542号、ピックスビー(Bixby)への米国特許第3,970,906号、ミドルトン(Middleton)への米国特許第3,111,006号、ミドルトンへの米国特許第3,121,007号、コルシン(Corrsin)への米国特許第3,157,092号の各明細書を包含する。

完全にはよく知つていなければ、多くの因子が自動機における現像剤性能を安定させる。本発明の添加剤粒子の組合せにより思われる。長時間にわたつて一貫した高像質のコピーとして認められる像の安定化は管理の必要を経験し。

が約 3×10^6 の被処理二酸化珪藻粒子によつて出来てゐるかが説明される。通常に高い温度条件下においてさえ被処理サブミクロン二酸化珪藻粒子の高い電気抵抗が運動する環境条件下における現像剤電気的特性の動揺を抑制するようと思われる。高い化学的純度ならびに化学的に結合された有機珪藻化合物とが被処理添加剤からトナー、キャリヤー、受光体の表面への汚染分沈着を抑制するのを助ける。有機珪藻化合物と超細微鏡的二酸化珪藻粒子との間の化学的結合力は大抵の樹脂、溶剤類がコロイド・シリカ表面から有機珪藻化合物を除去し得ないほど強い。

意外にも、自動静電像成像機において長時間にわたつて性能劣化を示した被処理現像剤を本発明による現像剤添加剤が回復せしむ。すなわち、像が高麗のバックグラウンド・トナー・デポジット、低い解像力、つぶし領域における不良像盛り、複数コピーにおける不良像盛りと不良銀辺解明度を持つまでに劣化した現像剤はも半強調する以外にはない。劣化現像剤に少量の添加剤を加え次にそ

現像剤寿命を延長し、精密度公差範囲の製作を可能にし、機械環境調節を不要にする。現像剤性能の安定度を向上する添加剤能力に関する因子は最大外側表面積、極度に小さい粒度、相対的化学不活性、低い吸水性、高い電気抵抗、高い化学的純度、コロイド・シリカ表面への有機珪藻化合物結合力を包含し得る。本発明による添加剤粒子の外側表面積は最大であつて約 $1.0 \sim 3.0 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上に及ぶ外側表面積(自己)である。達成された結果から見ると、添加剤粒によつて供与される最大外側表面積によつて汚染分がキャリヤー・トナーと受光体の表面に沈着しそれの電気的特性を駆動させるのが防止されるという仮説が立てられる。添加剤粒子の極度に小さい粒度がトナー粒子の周囲の添加剤粒子の遮断層の形成を可能にすると信じられる。この所信を支持する証拠として、約 3×10^6 の平均粒度を持ちトナー粒子重量を基準として、重量%の、約 $1.0 \text{ cm}^2/\text{g}$ の平均粒度を有する被処理添加剤粒子を含有するトナー粒子の一試料において、各トナー粒子

の露質現像剤混合物を用いて約 $1.0 \sim 3.0$ 枚の複数コピーをつくるだけで、現像剤の成像性能が鮮明な状態で複数枚挿入された時の最初の性能と同じ水準まで回復される。本発明による添加剤の回復力の理由は完全には判つていない。恐らく添加剤粒子がトナー、キャリヤーと受光体に付着している汚染分の一部を除去すると思われる。又は添加剤粒子がトナーとキャリヤー粒子を相互に電気的連絡することによつてまたはトナー・キャリヤー粒子の表面電気的特性を変化させることによつて現像剤の劣化電気的特性を変えることもあり得る。向上が起こる操作は明白には確立されていないけれども、改善された結果は完全に明白である。現像剤回復用に用い得る添加剤相対量は前記の新鮮現像剤の場合に用い得る相対量と事实上同じである。

下記の実施例が本発明による現像方式構成要素の生成と現像工程におけるそれらの使用の実際的方法を更に明示し、記載し、比較する。部と%は別段の指定のない限り重量を基準とする。对照例

以外の諸実施例は本発明の種々の端を示すための例示することをも目的とする。

第1例

自動複写機のガラス周セレン・ドラムを約±0.0Vの正電圧にコロナ帶電させ明暗像に露光して静電潜像を形成する。セレン・ドラムをカスケード現像区内で次に回転させる。ボリステレン樹液の噴霧乾燥によつて生成されたボリステレン樹液を含有するトナー／部と米国特許第3,467,634号明細書第1項に示された方法によつて生成された銅芯キヤリヤー・ビード約1.0μmとから成る対照現像剤を現像区内において用いる。このトナー粒子は約1.2μmの平均粒度を持ち、キヤリヤー・ビードは約6.00μmの平均粒度を持つ。現像区内で静電潜像が現像された後に、得られたトナー像を転写区内で紙シートに転写する。転写区を通過した後にセレン・ドラム上に残つた残留トナー粒子を真空ヘウジング内で回転ブラシによつて除去する。バクタクラウンド濃度、解像度、つぶし領域における像盛り、縫曲における像

れば粒子はタタ。8%以上のSiO₂、約0.9~約1.3%のC、約0.03~約0.05%のZn、約0.002%以下の重金属類、約0.003%以下のAl₂O₃、約0.05%以下のMg₂O₃、約0.01%以下のTiO₂、と約0.01%以下のNa₂O₃を含有する。被処理二酸化塩素粒子の粒度は約1.0~約1.0μmであり、粒子表面積は約1.0~約1.50m²/gである。その被処理現像剤を用いて約10,000枚のコピーをつくる。作製された全コピーの質は第1例の試験の終り場に作製されたコピーよりも極めて高い点で優れている。

第2例

ゼロックス(Xerox)720自動複写機を改裝してカスケード現像区の代りに磁気ブラシ現像区を設置する。自動複写機のガラス周セレン・ドラムを約±0.0Vの正電圧にコロナ帶電させ、明暗像に露光して静電潜像を形成する。セレン・ドラムを次に磁気ブラシ現像区内で回転させる。約±0.0%のステレン-メタリル酸ブチル共重合体、約1%のニアミノーダオキシアンントラノン

特開 昭46-5782 (ii)

盛りと縫邊鮮明度は初期のコピーでは良好である。しかし、2000枚のコピーが作製された後は、バクタクラウンド濃度は非常に高く、解像度は低下し、つぶし領域における像盛りは不良であり、縫曲における像盛りは不良であり、縫邊鮮明度は不良である。

第3例

トナー重量を標準として約0.5重量%の被処理サブミクロニ二酸化塩素粒子を配合された第1例と同じ新鮮な現像剤を用いて第1例記載の試験を反復する。その被処理二酸化塩素粒子は上文詳記のとおり約1.00μmの放水素浴中における気相硝酸四塩化塩素の火焔加水分解とその次の加熱死動層反応器中におけるジメタルジクロルシランとの反応によつて生成される。新たに生成された二酸化塩素粒子の表面上に存在するシラノール基の約7.5%が死動層反応器中ににおいてシランと反応する。新たに生成された二酸化塩素粒子はシランとの反応の前には表面1.00μm当たり約3個のシラノール基を持つ。被処理二酸化塩素粒子の分析によ

る

着色剤、約2%のポリビニルブチラールを含有し、慣用ブレンディングと微粉押出法によつて生成されたトナー／部と米国特許第3,467,634号明細書第1項に示された方法によつて生成された銅芯キヤリヤー・ビード約1.0μmとから成る対照現像剤を現像区で用いる。トナー粒子は約1.4μmの平均粒度を持ち、キヤリヤー・ビードは約1.00μmの平均粒度を持つ。現像区内で静電潜像が現像された後に、得られたトナー像を転写区において静電的に紙シートに転写する。転写区を通過した後にセレン・ドラム上に残つた残留トナー粒子を回転円筒形ブラシと真空吸盤によつて除く。その試験は約24℃(75°F)の温度と約3.2%の相対湿度において行なわれる。バクタクラウンド濃度、解像度、つぶし領域における像盛り、縫曲における像盛りと縫邊鮮明度は初期のコピーでは良好である。しかし、2000枚のコピーをつくつた後には、バクタクラウンド濃度は1倍以上になり、解像度は低下し、つぶし領域における像盛りは不良であり、縫曲における像盛りは不良であり、縫

42

辺鮮明度は不良である。

第5例

トナー重量を基準として約1%の親水性被処理二酸化硅素粒子を配合した新鮮な事実上同じ現像剤を用いて第3例記載の試験を反復する。その被処理二酸化硅素粒子は約2.0μの平均粒度を持つ。二酸化硅素粒子表面100Å²当たり平均少なくとも2個の硅素原子が2個のメチル基が結合されて2個の硅素原子に酸素結合を介して化学的に結合されている。その被処理現像剤を用いて約10,000枚のコピーをつくる。作製された全コピーの像質は第3例記載の試験の終り項につくられたコピーに比して略ての点で優れている。

第6例

約2.5gのステレン-メタクリル酸ブチル共重合体、約5gのグレーゾル・ファスト・イエロー(Grasol Fast Yellow)30L着色剤を含有し慣用ブレンディングと微粉砕技術によつて生成されたトナー-ノ部と薄いエマルセルロース・コーナーで被覆されたビード約1.0gの重量部とから成る現像剤を現像区で用いて第3例記載の操作を反復する。その試験を約24℃(75°F)の温度と約24%の相対湿度において行なう。バシタグラウンド濃度、解像度、つぶし領域における像盛り、顔面における像盛り、と総辺鮮明度は初期のコピーでは良好であるが2000枚のコピー以後は極めて不良である。

第7例

トナー重量を基準として約1.5gの親水性二酸化硅素粒子を配合した新鮮な事実上同じ現像材を用いて第3例記載の操作を反復する。この親水性二酸化硅素粒子は第3例記載の被処理二酸化硅素粒子と事実上同じである。その被処理現像剤を用

いて約15,000枚のコピーを作製する。作製された全コピーの像質は第3例記載の試験の終り項につくられたコピーに比して略ての点で優れている。

第8例

別の对照現像剤を用いて第3例記載の操作を反復する。この新对照現像剤は約2.7gのステレン-メタクリル酸ブチル共重合体と約2gの精製レスホーム・レッド(Resofrom Red)BN着色剤を含有し慣用ブレンディングと微粉砕技術によつて生成されたトナー-ノ部と米国等許第3,467,634号明細書第3例開示の方法によつて生成された中心キヤリヤー・ビード約1.0gの部とから成る。トナー-粒子は約1.5μの平均粒度を持ち、キヤリヤー・ビードは約1.0μの平均粒度を持つ。その試験を約24℃(75°F)の平均温度と約20%の相対湿度において行なう。バシタグラウンド濃度、解像度、つぶし領域における像盛り、顔面における像盛り、総辺鮮明度は初期のコピーでは良好である。しかし、4000枚のコピー作製

の後には、解像度は低下し、つぶし領域における像盛りは不良であり、顔面における像盛りは不良であり、総辺鮮明度は不良である。

第9例

第7例記載の試験を暫時停止し、トナー重量を基準として約2.5gの被処理二酸化硅素粒子を現像剤中に配合する。その被処理二酸化硅素粒子は約1.0～約3.0μの平均粒度を持つ。その二酸化硅素粒子表面100Å²当たり平均少なくとも2個の硅素原子は2個の親水性有機基が結合されている硅素原子(オルガノ-オーシル(Organ-O-Sil)8-5、カボット社(Cabot Corporation))に酸素結合を介して化学的に結合されている。現像剤にその被処理二酸化硅素粒子が添加された後に、250枚の追加のコピーをつくる。作製された最後の250枚のコピーは第6例記載の試験の終り項につくられたコピーに比して略ての点において優れている。

第10例

ウエーブ複合方式を用いる自動複写機において対

[実現像側を試験する。自動複写機の受光体を約700Vの正電圧にコロナ帯電させ、明暗線に露光して静電潜像を形成する。受光体を次にカスケード現像区内で回転させる。その対照現像側は約7部のステレン-メタクリル酸ブチル共重合体、約2部のテトラ安息香酸ベンタエリトリール、約1部のカーボンブラック着色剤よりなり慣用ブレンディングと微粉静電波によつて生成されたトナー/部と導電エチレンセロロース・コーティングで被覆されたプリントシロット約1.2部とから成る。トナー粒子は約1.2μmの平均粒度を持ち、キャリヤー・ビードは約2.0μmの平均粒度を持つ。現像区において静電潜像を現像した後に、得られるトナー像を転写区内で紙シートに静電的に転写する。転写区を通過した後に受光体表面に残つた残留トナー粒子を受光体表面にこすりつけられる紙端質ウェーブによつて除去する。像密度は初期のコピーでは良好で濃度示度は約1.0である。しかし、約1.500枚のコピーが作製された後は像密度は約0.5に劣化する。



47

47

ラックとから成り慣用ブレンディングと微粉静電波によつて生成されたトナー/部、無処理二酸化錫系添加剤1重量% (トナー重量基準)、米国特許第3,467,633号明細書第1例記載の方法によつて生成されたプリントシロット。キャリヤー・ビード約1.0部から成る対照現像側を現像区において用いる。そのトナー粒子は約1.0μmの平均粒度を持ち、キャリヤー・ビードは約2.0μmの平均粒度を持つ。添加剤、エアロシルヨウ0.0、の分析によると、その粒子はタリ・ヨウ以上の SiO_2 、0.025%以下の BaO 、約0.05%以下の Al_2O_3 、約0.03%以下の TiO_2 、約0.003%以下の Fe_2O_3 を含有する。無処理二酸化錫系粒子の粒度は約1.3μmであり、粒子の表面積は約1.75~約2.0 m^2/g である。現像区において静電潜像を現像した後に、得られるトナー像を転写区において静電的に紙シートに転写する。転写区を通過した後にセレン・ドラム上に残つた残留トナー粒子を回転円筒形ブラシと真空吸盤によつて除去する。試験を約2.4°C (70°F)



48

第10例

トナー重量を基準として約1.5重量%の被処理二酸化錫系添加剤を配合した新鮮な事実上同じ現像側を用いて第9例記載の操作を繰り返す。その添加剤、エアロシル (Aerosil) R-972、は第9例記載の被処理添加剤と事実上同じである。この被処理現像剤を用いて作製された初期の像は非常に良好であり濃度は約1.0である。4,000枚目までの以後のコピーは依然良好である。4,000枚の全コピーは少なくとも約1.0の濃度を示す。

第11例

カスケード現像区を有するゼロクタス (Xerox) 720自動複写機を用いる。その自動複写機のガラス窓セレン・ドラムを約800Vの正電圧にコロナ帯電させ、明暗線に露光して静電潜像を形成する。セレン・ドラムを次にカスケード現像区内で回転させる。約1.0%のエヌ・エー・ピース-シーオキシサイソプロポキシフェニル)-プロパン-二カル酸樹脂共重合生成物と約1.0%のカーボンブ



48

ラックとから成り慣用ブレンディングと微粉静電波によつて生成されたトナー/部、無処理二酸化錫系添加剤1重量% (トナー重量基準)、米国特許第3,467,633号明細書第1例記載の方法によつて生成されたプリントシロット。キャリヤー・ビード約1.0部から成る対照現像側を現像区において用いる。そのトナー粒子は約1.0μmの平均粒度を持ち、キャリヤー・ビードは約2.0μmの平均粒度を持つ。添加剤、エアロシルヨウ0.0、の分析によると、その粒子はタリ・ヨウ以上の SiO_2 、0.025%以下の BaO 、約0.05%以下の Al_2O_3 、約0.03%以下の TiO_2 、約0.003%以下の Fe_2O_3 を含有する。無処理二酸化錫系粒子の粒度は約1.3μmであり、粒子の表面積は約1.75~約2.0 m^2/g である。現像区において静電潜像を現像した後に、得られるトナー像を転写区において静電的に紙シートに転写する。転写区を通過した後にセレン・ドラム上に残つた残留トナー粒子を回転円筒形ブラシと真空吸盤によつて除去する。はつきりしない残つた粘土様フィルムが認められ、それを通常の清掃技法によつては除去できない。

第12例

トナー重量を基準として約1.5重量%の被処理二酸化錫系添加剤を配合した新鮮な事実上同じ現像剤を用いて第10例記載の操作を繰り返す。被処理添加剤、エアロシルR-972、は前記第10例中に記載されている。約2,500枚のコピーを作製した後でも受光体表面にフィルムは詰められない。

本発明による被処理二酸化錫系粒子を個々の粒子として配載したけれども、多くの粒子が集積し



50

昭 51 7.27 発行

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和 46年特許願第 12144 号(特開昭
46-5782 号 昭和 46年 1月 3 日
発行公開特許公報 46-116 号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

序内整理番号	日本分類
6543 46	103 K112
6670 46	116 D6
	15 T0

手 続 補 正 書

51 3.11

片 山 石 郎
特許庁長官

特許庁

1. 事件の表示 昭和 46 年 特許 願 第 12144 号

2. 名 称 像形成方式

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

(名称) ゼロックス コーポレーション

4. 代 理 人

住所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号(211) 8741
氏名 (6254) 井理士 山 本

5. 補正命令の日付 自 発

(本補正により特許請求の範囲
に記載された発明の数は合計
「1」となりました。)

6. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄
発明の詳細を説明の欄

7. 補正の内容

1. 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正
する。

2. 同書第 5 / 頁第 19 行の次に次文を加入する。
「次に本発明の実施の態様および関連事項を記
す。

(1) 約 3.0 μ 以下の平均粒度を有する微粉末ト
ナー剤と該トナー剤重量を基準として少量の
サブミクロン添加剤粒子とからなり、このサ
ブミクロン添加剤粒子は硅素-炭素結合によ
つて直接に硅素に結合されている 1 ~ 3 個の
有機基を有する硅素原子に硅素-炭素-硅素
結合を介して化学的に結合されている表面硅
素原子を有する二酸化硅素粒子から成ること
を特徴とする静電像現像剤。

(2) トナー剤重量を基準として約 0.01 ~ 約
1.5 重量% の添加剤粒子を該現像剤が含有す
ることを特徴とする、第 1 項記載の静電像現
像剤。

(3) トナー剤重量を基準として約 0.05 ~ 約
1.5 重量% の添加剤粒子を該現像剤が含有す

ることを特徴とする、第 1 項記載の静電像現
像剤。

(4) トナー剤重量を基準として約 0.25 ~ 約 1
重量% の添加剤粒子を該現像剤が含有するこ
とを特徴とする、第 1 項記載の静電像現像剤。

(5) 添加剤が約 1 ~ 約 1.00 mm の平均粒度を
有することを特徴とする、第 1 項記載の静電
像現像剤。

(6) 添加剤が約 2 ~ 約 5.0 mm の平均粒度を有
することを特徴とする、第 1 項記載の静電像
現像剤。

(7) 二酸化硅素の表面 / Å² 当り少くともは
0.15 原子の硅素が硅素-炭素-硅素結合によ
つて硅素原子に化学的に結合されており、
その硅素原子には硅素-炭素結合によつて直
接結合した 1 ~ 3 個の有機基を有する第 1 項
記載の静電像現像剤。

(8) 二酸化硅素の表面 / Å² 当り少くともは
1.5 原子の硅素が、硅素-炭素-硅素結合によ
つて化学的に硅素原子に結合しており、こ

昭 51.7.27 発行

の珪素原子には珪素-炭素結合によつて直接結合した1～3個の有機基を有する第1項記載の静電像現像剤。

(9) 硅素-炭素結合によつて直接に結合されている1～3個の有機基を有する硅素原子に二酸化硅素表面1Å²当り少なくとも約2.1原子の硅素原子が硅素-酸素-硅素原子結合を介して化合的に結合されていることを特徴とする、第1項記載の静電像現像剤。

(10) 有機基が炭化水素基、直換炭化水素基およびこれらの混合基から成る群から選ばれることを特徴とする、第1項記載の静電像現像剤。

(11) 約30μ以下平均粒度を有する微粉末トナー剤約1重層部、該微粉末トナー剤よりも遙かに大きいキャリヤー粒子約10～1000重層部と該トナー剤重量を基準として少量の硅素-炭素結合によつて直接に結合されている1～3個の有機基を有する硅素原子に硅素-酸素-硅素結合を介して化学的に結合されている表面硅素原子を有する二酸化硅素粒子

から成るサブミクロン添加剤粒子とを包含する粒子よりなることを特徴とする静電像現像剤。

(12) 像形成用板面上に静電潜像を形成すること、該像形成用板面を次記の粒子から成る静電像現像用混合物と接触させて該成像板面上にトナー像を形成し、かくして該微粉末トナー剤の少くとも一部を像形成用表面に静電潜像のとおりに吸引せしめる像形成法において、該現像用混合物は約30μ以下の平均粒度を有する微粉末トナー剤と該トナー剤重量を基準として少割合の、硅素-炭素結合によつて直接に結合している1～3個の有機基を有する硅素原子に硅素-酸素-硅素結合を介して化学的に結合されている表面硅素原子を有する二酸化硅素粒子から成るサブミクロン添加剤粒子とを包含する粒子よりなることを特徴とする像形成方法。

(13) 像形成用板面上に静電潜像を形成すること、該像形成用板面を、約1重層部の30μ以下

の平均粒度を有する微粉末トナー剤、約10～約1000重層部の、該微粉末トナー剤よりも遙かに大きいキャリヤー剤、及び該トナー剤重量を基準として少割合の、硅素-炭素結合によつて直接に結合している1～3個の疎水性有機基を有する硅素原子に硅素-酸素-硅素結合を介して化学的に結合されている表面硅素原子を有する二酸化硅素粒子から成るサブミクロン添加剤粒子とを包含する粒子よりなる静電像現像用混合物と接触させ、かくして該微粉末粒子の少なくとも一部が該静電潜像のとおりに該成像板面上に吸引、保持させてトナー像を形成させることを特徴とする像形成方法。」

特許請求の範囲

(1) 約30μ以下の平均粒度を有する微粉末トナー剤と該トナー剤重量を基準として少割合のサブミクロン添加剤粒子とからなり、このサブミクロン添加剤粒子は硅素-炭素結合によつて直接に硅素に結合されている1～3個の有機基を有する硅素原子に硅素-酸素-硅素結合を介して化学的に結合されている表面硅素原子を有する二酸化硅素粒子から成ることを特徴とする静電像現像剤。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.